Studien über das Tellur.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD. LUND. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Hans Micheler
aus München.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1910.

NÜRNBERG 1910.
Gedruckt bei Benedikt Hilz.

237

Meiner lieben Mutter.

Einleitung.

Im achtzehnten Jahrhundert wird von den Mineralogen ein in Siebenbürgen vorkommendes Mineral beschrieben, das Gediegentellur, das sie als „aurum paradoxum“ oder „metallum problematicum“ bezeichneten.

Im Jahre 1783 machte dann Müller von Reichenstein[1] darauf aufmerksam, daß es sich bei diesem Mineral um ein eigentümliches Metall handle, das zwar dem Wismut sowohl, wie dem Antimon sehr nahe stehe, aber trotzdem ein von diesen Metallen verschiedenes, neues Element enthalte. Zum gleichen Resultat kam Bergmann (1783). Etwas später, 1798, beschäftigte sich Klaproth[2] mit dem neuen Element und gab ihm den Namen „Tellur“. Ferner verdanken wir Untersuchungen über das Tellur H. Davy[3], der 1810 Angaben über den Tellur-Wasserstoff machte.

Die chemischen Eigenschaften des Tellurs wurden zuerst von Berzelius[4] näher studiert.

Seit dieser Zeit ist das Tellur wohl eines der am meist umstrittenen Elemente geblieben, was sowohl sein im Verhältnis zum Jod zu hohes Atom-

---

[1] Abhandlgn. einer Privatgesellsch. i. Böhmen, Jahrg. I. Quart. 1, 2 und 3.

[2] Crell Ann. 1798 **1**, 91.

[3] Phil. Transact. **1810**, 27.

[4] Schw. **6**, (1812), 311, **34**, (1823), 78. Pogg. **8**, (1826), 411, Pogg. **28**, (1833), 392; **32**, (1834), 1 und 577.

gewicht betrifft und damit seine Stellung im periodischen System der Elemente, als auch seinen metallähnlichen und zugleich metallischen Charakter.

Von den Forschern wurde eine Reihe von Vorschlägen gemacht, das Tellur an passender Stelle in das periodische System einzureihen. Seinen chemischen Eigenschaften nach müßte das Tellur in die Sauerstoffgruppe eingereiht werden: Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur. Darauf weist auch der Isomorphismus von Kaliumselenbromid und Kaliumtellurchlorid hin, auf den Muthmann[1] zuerst aufmerksam machte. Gegen diese Einreihung des Elements in das periodische System scheinen seine physikalischen Eigenschaften zu sprechen: sein metallisches Aussehen und die elektrische Leitfähigkeit. Auch rein chemische Bedenken tauchen auf gegen die Einreihung in die Sauerstoffgruppe. Retgers[2] fand überraschenderweise, daß Kaliumosmiat und Kaliumtellurat isomorphe Mischkristalle bilden, was übrigens auch durch einen Kontrollversuch von A. Gutbier bestätigt werden konnte. Dies führte Retgers dazu, eine Änderung des periodischen Systems der Elemente vorzuschlagen, bei der Tellur in die Gruppe der Platinmetalle, in die Vertikalreihe des Osmiums zu stehen kommt.

Das Atomgewicht des Tellurs wurde seit Berzelius bis heute von einer großen Reihe von Forschern bestimmt.

Berzelius[3] erhielt durch Oxydation von Tellur zu Tellurdioxyd mittels Salpetersäure die Zahl 128,3.

---

[1] Z. physik. Chem. **8**, (1891), 396.
[2] Z. physik. Chem. **8**, (1891), 72.
[3] Pogg. **32**, (1834), 14.

Von Hauer[1] fand aus einer Analyse von Kaliumhexabromotellureat Tellur = 128,0.

Wills[2] benützte die Methoden obengenannter Forscher und gelangte zu Werten, die zwischen 126,4 und 129,7 liegen.

Brauner[3], der eine Reihe von Bestimmungen nach verschiedenen Methoden ausführte, erhielt unter anderm bei der Reduktion von Tellurdioxyd mit schwefliger Säure die Zahl 127,5. Bei der titrimetrischen Bestimmung des Bromgehaltes von Tellurtetrabromid gelangte er zu dem Wert 127,71.

Staudenmaier[4] führte Tellursäure in Tellurdioxyd über und erhielt für Tellur die Zahlen 127,0 bezw. 127,3. Eine Reduktion von Tellurdioxyd mit Wasserstoff ergab die Werte 127,5 bis 127,7.

M. Chikashige[5] titrierte wie Brauner das Brom in Tellurtetrabromid und gelangte zu Tellur = 127,57 bis 127,61.

G. Pellini[6] oxydierte einerseits Tellur zu Tellurdioxyd mittels Salpetersäure und reduzierte andererseits das Dioxyd mittels Wasserstoff zu Tellur. Dabei bekam er Werte, deren Höhe zwischen 127,62 und 127,65 lagen.

P. Köthner[7] führte basisches Tellurnitrat in Tellurdioxyd über und fand in Übereinstimmung mit letztgenanntem Forscher die Zahl 127,6.

---

[1] J. prakt. Chem. **73**, (1858), 98.

[2] J. Chem. Soc. **35**, 704, Ann. **202**, (1880), 242.

[3] J. Chem. Soc. **55**, 381; Monatsh. **1889**, 411; J. Chem. Soc. **67**, (1895), 549.

[4] Z. anorg. Chem. **10**, (1895), 189.

[5] J. Chem. Soc. **69**, (1896), 881.

[6] Ber. **34**, (1901), III, 3807; Gazz. chim. ital. **32**, (1902), I, 131.

[7] Ann. **319**, (1901), 47.

A. Gutbier[1] bestimmte den Wassergehalt der Tellursäure und berechnete daraus für Tellur im Mittel 127,65. Eine Reduktion von Tellursäure mittels Hydrazinhydrat ergab 127,34, eine solche von Tellurdioxyd 127,55.

A. Scott[2] analysierte das Trimethyltellurjodid und erhielt im Mittel 127,70.

A. Gutbier[3] fand bei der Reduktion besonders gereinigten Tellurdioxyds aus acht Bestimmungen, die zwischen 127,55 und 127,68 schwankten, für Tellur 127,61.

Viktor Lenher[4] benützte zur Atomgewichtsbestimmung das gut kristallisierende Kaliumhexabromotellureat. Dieses zerfällt nämlich beim Erhitzen im Chlorstrom in die beiden flüchtigen Bestandteile Tellurtetrachlorid und Brom und in Chlorkalium, das bestimmt wird. Lenher erhielt als Mittelwert 127,55.

Marckwald[5] fand durch Entwässerung der Tellursäure die Zahl 126,85.

Backer u. Bennett[6] erhitzten Tellurdioxyd mit Schwefel solchergestalt, daß nur Schwefeldioxyd entweichen konnte. 25 Bestimmungen ergaben einen Mittelwert von Tellur = 127,609. Bei der Umwandlung von Tellur in Tellurtetrabromid fanden sie die Zahl 127,601.

Hieraus ergibt sich, daß der Maximalwert

---

[1] Ann. **320**, (1902), 52.

[2] Proc. Chem. Soc. **18**, (1902), 112.

[3] Ann. **342**, (1905), 266.

[4] J. Am. Chem. Soc. **31**, 20—24, Jan Madison, Univ. of Wisconsin.

[5] Ber. **40**, (1907), 4733.

[6] J. Chem. Soc. **91**, 1849.

129,7 und der Minimalwert 124,8 war, der für Tellur gefunden wurde. Der Durchschnittswert berechnet sich aus den aufgeführten Bestimmungen auf 127,609. Die größte Wahrscheinlichkeit hat die Zahl 127,6 für sich.

Zweifellos festgestellt ist jedenfalls, daß das Verbindungsgewicht des Tellurs höher ist, als das des Jods, das 126,92 beträgt. Der durch diese Tatsache hervorgerufene Tausch der Stellungen von Tellur und Jod im periodischen System ist jedoch keineswegs eine bloße Unregelmäßigkeit sondern entspricht, wie A. Werner in seinem klassischen Buche: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie[1] bewiesen hat, ebenfalls einer Periodizität in dem System. An vier Stellen treffen wir diese Diskontinuitäten wieder:

I.		II.		III.		IV.	
A	K	Co	Ni	Te	J	Nd	Pr
39,9	39,10	58,97	58,68	127,5	126,92	144,3	140,6

Werner machte auch noch darauf aufmerksam, daß diese vier Paare von vertauschten Elementen ebenfalls periodisch auftreten und reiht in seinem neuen System der Elemente das Tellur trotz seines höheren Atomgewichtes in die Sauerstoffgruppe ein.

Diese Stellung des Tellurs im periodischen System scheinen auch neuere Untersuchungen von Giovanni Pellini[2] zu bestätigen. Nachdem Pellini nachgewiesen hatte, daß Tellur und Selen iso-

[1] Braunschweig, 1909.
[2] Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 5, 18, II, 19—24.

morphe Mischkristalle bilden[1], bewies er nunmehr auch den Isomorphismus von Tellur und Schwefel. Durch Schmelzen von gefälltem Tellur in Schwefel nämlich erhielt er eine rote Masse, die beim Erkalten rote, monokline Kristalle lieferte, die Tellur enthielten. Beim Ausziehen der Masse mit Schwefelkohlenstoff bekam er ebenfalls eine rotgefärbte Flüssigkeit, aus der trimetrische Mischkristalle von Tellur und Schwefel auskristallisierten. Damit glaubte Pellini die Stellung des Tellurs in der 6. Gruppe endgültig bewiesen zu haben.

Was die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen des Tellurs betrifft, so sind darüber die Ansichten noch mehr oder weniger ungeklärt. So schreibt z. B. W. Ostwald in seinem trefflichen Buche: Grundlinien der anorganischen Chemie[2]: „die Tellursäure, $H_2TeO_4 + 2H_2O = Te(OH)_6$ ist eine kristallinische, in Wasser schwer lösliche Masse, die beim Erhitzen zuerst in H_2TeO_4 und schließlich in TeO_3 übergeht". In Wirklichkeit ist die Tellursäure, H_6TeO_6 ungemein leicht in Wasser löslich und geht beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Dioxyd, TeO_2 über.

In Anbetracht oben mitgeteilter Tatsachen schien es eine dankbare Aufgabe eine Gruppe von verhältnismäßig wenig bekannten Verbindungen des Tellurs, nämlich die Halogenosalze, einem näheren Studium zu unterziehen.

Herr Professor Dr. A. Gutbier, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, betraute mich

---

[1] Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 5, 15, II, 46.
[2] Leipzig, 1904.

mit der Darstellung und Untersuchung der Chloro- und Bromoverbindungen des Tellurs mit den Alkalien und den aliphatischen Stickstoffbasen.

Zu diesem Zwecke mußte chemisch reines Tellur bereitet werden. Wir gewannen dieses über Tellursäure, die nach dem Staudenmaierschen Verfahren dargestellt wurde. Wie immer, ergab sich auch hier die Möglichkeit, kleine und wie es scheint nicht unpraktische Änderungen der Methode vornehmen zu können, die später ausführlich beschrieben werden sollen.

Gleichzeitig konnten bei den Untersuchungen die analytischen Methoden nachgeprüft werden, da, wie aus dem praktischen Teil ersichtlich, eine große Reihe von Bestimmungen des Tellurs von mir ausgeführt wurde.

I. Reindarstellung der Tellursäure.

Das Handelstellur kann nicht direkt durch Oxydation in Tellursäure übergeführt werden, sondern es muß zunächst daraus chemisch reines Tellur dargestellt werden.

Das Rohtellur wird fein pulverisiert und in 60 bis 70° warme Salpetersäure[1], wobei die geringst mögliche Menge anzuwenden ist, eingetragen. Diese Operation wird in einem geräumigen Erlmeyer-Kolben vorgenommen. Bei einer bestimmten Konzentration scheidet sich das gebildete Telluroxyd als weißes Pulver ab. Ist alles Tellur oxydiert, so wird die Lösung mit konzentrierter Salz-

[1] spez. Gew. 1,255.

säure versetzt und auf dem Wasserbade so lange mit Salzsäure abgeraucht, bis keine Salpetersäure mehr nachweisbar ist. In die filtrierte salzsaure und im Sieden erhaltene Lösung wird gasförmiges Schwefeldioxyd eingeleitet, wobei das Tellur als schwarzes, äußerst fein verteiltes Pulver ausfällt. Wenn die Ausscheidung von Tellur vollständig zu sein scheint, so wird von der Ausscheidung abfiltriert und das mit den Waschwässern vereinigte und auf dem Wasserbade eingeengte Filtrat nochmals mit dem Reduktionsmittel behandelt. Das bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschene Tellur wird nach dem weiter unten näher beschriebenen Verfahren in Tellursäure übergeführt, diese nach und nach auf höhere Temperaturen erhitzt und so in Tellurdioxyd verwandelt.

Dieses wird fein pulverisiert und im reinen Wasserstoffstrom zu metallischem Tellur reduziert.

In großen Schiffchen aus Meißner Porzellan wird das Dioxyd in einer schwerschmelzbaren Glasröhre unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln der Reduktion unterworfen.

Der benötigte Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat mit platiniertem Zink und verdünnter, destillierter Schwefelsäure dargestellt und besonders gereinigt[1].

Nach der Reduktion liegt das Tellur teils in prächtig silberglänzenden Nadeln, die sich am Rande des Schiffchens festsetzen, teils in Kügelchen vor.

Das so erhaltene reinste Tellur wird nun in Tellursäure übergeführt.

[1] Der Wasserstoff wurde in drei Waschflaschen durch konzentrierte Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Silbernitrat geleitet.

Es möge hier daran erinnert werden, daß das Staudenmeiersche Verfahren zur Darstellung von Tellursäure auf folgenden Prinzipien beruht: Das metallische Tellur wird mittels Salpetersäure in Tellurdioxyd übergeführt und dieses in salpetersaurer Lösung mittels Chromsäureanhydrid oxydiert. Staudenmeier[1] gibt folgende Vorschrift:

„Man löst das Tellur in überschüssiger verdünnter Salpetersäure, fügt behufs Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure etwas mehr als die berechnete Menge Chromsäureanhydrid hinzu und dampft auf dem Wasserbade stark ein. Dabei scheidet sich die Tellursäure grob kristallinisch und von Chromnitrat bezw. Chromsäure gefärbt aus. Man wäscht mit etwas Salpetersäure ab, löst in möglichst wenig Wasser, fügt zur Reduktion der vorhandenen Chromsäure etwas Alkohol hinzu und fällt dann die Tellursäure durch Zusatz einer größeren Menge Salpetersäure wieder aus."

Wir verfuhren folgendermaßen:

Wie oben bereits erwähnt, wird das fein pulverisierte Metall in warmer Salpetersäure (spez. Gew. 1,255) zu Tellurdioxyd oxydiert. Die Abscheidung von unlöslichem Dioxyd[2] braucht nicht vermieden zu werden. Köthner[3] gibt gelegentlich der Bereitung von basischem Tellurnitrat eine Methode zur Vermeidung dieser Abscheidung an; dies ist jedoch bei der Darstellung von Tellursäure durchaus nicht nötig.

---

[1] Z. anorg. Chem. **10**, (1896), 189.

[2] I. F. Norris, H. Fay und Dw. Edgerly (Am. Chem. J. **23**, (1900), 105.

[3] Ann. **319**, (1901), 21; A. Gutbier und F. Flury, Z. anorg. Chem. **32**, (1902), 99.

Hat sich eine beträchtliche Menge von Dioxyd gebildet, so beginnt man mit einer stark verdünnten Lösung von Chromosäureanhydrid in Wasser das gebildete Tellurdioxyd zu Tellursäure zu oxydieren. In dem Maße, wie Tellursäure entsteht, geht das Dioxyd in Lösung. Man fügt so lange Oxydationsmittel zu, bis die Braunfärbung der anfänglich grünen Lösung auch bei längerem Sieden bestehen bleibt.

Nun wird das Reaktionsgemisch in eine Porzellanschale gegossen und auf dem Wasserbade konzentriert. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Gemenge von Tellursäure, Chromnitrat und Chromsäure ab. Diese Änderung ruft eine bessere Ausbeute hervor, als man sie erhält, wenn man nur so viel Tellur in Salpetersäure löst, daß keine Abscheidung von Dioxyd stattfindet.

Man befreit die Kristallmasse von der anhängenden Flüssigkeit, wäscht sie mit konzentrierter Salpetersäure aus, löst sie in möglichst wenig Wasser, um sie abermals mit Salpetersäure abzuscheiden. Dieser Prozeß wird fünf- bis sechsmal wiederholt.

Ein Zusatz von Alkohol zur Reduktion der noch vorhandenen Chromsäure ist nicht eher zuzufügen, als bis die Tellursäure annähernd rein ist. (Jedenfalls darf die Kristallmasse nicht mehr braun gefärbt sein). Durch diese letztgenannte Maßregel wird verhindert, daß das Chromnitrat die Kristallmasse verschmiert. Wurde ein großer Überschuß an Chromsäure angewandt, so tritt eine andere unangenehme Erscheinung auf. Das Chromnitrat kristallisiert mit der Tellursäure in prächtig ausgebildeten Kristallindividuen aus. Nach A. Gutbier und F. Flury[1], welche diesen Vorgang näher

[1] Z. anorg. Chem. **32**, (1902), 96.

studierten, ist es in solchen Fällen erforderlich, die ganze Reaktionsmasse in Salzsäure zu lösen und mit dieser so lange abzurauchen, bis keine Salpetersäure mehr vorhanden ist. Aus der verdünnten Lösung wird dann das Tellur mit schwefliger Säure wieder gefällt und das so regenerierte von neuem auf Tellursäure verarbeitet.

Diese mißlichen Störungen des Arbeitsganges werden, wie gesagt, dadurch vermieden, daß man die Reduktion der Chromsäure mit Alkohol erst vornimmt, wenn die Tellursäure nur mehr schwach braun gefärbt ist.

Die schließlich vorliegende Säure wird 10- bis 12mal aus heißem Wasser unter Abkühlung und Störung der Kristallisation umkristallisiert. Sobald das Präparat, mit den feinsten Reaktionsmitteln geprüft, keine Salpetersäure mehr enthält, wird die Kristallmasse auf dem Wasserbade getrocknet, wobei ein Teil Tellursäure in die unlösliche Modifikation überzugehen die Neigung zeigt. Man löst deshalb die Masse von neuem in Wasser, filtriert die Flüssigkeit und stellt sie zur Kristallisation bei Seite. Das Endprodukt, das von Zeit zu Zeit aus der Lösung entnommen wurde, stellt klare, blendendweiße Kristalle von chemisch reiner Tellursäure dar.

Zur Kontrolle der Reinheit des so gewonnenen Präparats wurden Proben in Tellurdioxyd übergeführt und analysiert.

0,1336 g Sbst. : 0,1067 g Te.
0,1796 g Sbst.: 0,1434 g Te.
0,2027 g Sbst. : 0,1617 g Te.

TeO_2. Ber. Te 79,94. Gef. Te 79,86; 79,84; 79,78.

Schließlich wurde die gesamte Kristallisation

durch vorsichtige Temperatursteigerung in Tellurdioxyd verwandelt; das zu den folgenden Versuchen diente.

II. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Tellurs.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Tellurs in seinen Verbindungen sind dem Interesse entsprechend, das man diesem Element entgegenbringt, zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden. Hier seien die folgenden als besonders interessant erwähnt:

R. W. Emerson MacIvor[1] schlägt vor, das Tellur aus alkalischer Lösung mit Invertzucker zu fällen und die Lösung mittels Natriumkarbonat zu neutralisieren. Diese Methode, bei der in alkalischer Lösung gearbeitet werden muß, ist aus Gründen, die A. Gutbier schon früher mitgeteilt hat, nicht empfehlenswert.

G. Frerichs[2] fällt das Tellur mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure. Gutbier und Wagenknecht[3] haben jedoch nachgewiesen, daß diese Methode unausführbar ist, da der Niederschlag Tellur in Form des Tetrajodids in wechselnder Menge enthält, ein Umstand, der auf die große Affinität[4] des Jods zu Tellur zurückzuführen ist.

Eine weitere Möglichkeit zeigt A. Gutbier[5]

[1] Chem. N. **87**, (1903), 17, 163; C.-B. **1903**, I. 418, 1095.

[2] J. prakt. Chem. (2), **66**, (1902), 261.

[3] J. prakt. Chem. (2), **71**, (1905), 54; vergl. auch Gutbier und Flury, Chem. News **99**, 217.

[4] Z. anorg. Chem. **32**, 108.

[5] Z. anorg. Chem. **32**, (1902), 295.

in der Fällung des Tellurs mit unterphosphoriger Säure; doch verläuft die Reaktion nur schwer quantitativ.

Eine bekannte und viel angewandte Methode ist die das Tellur aus salzsaurer Lösung mittels gasförmigem Schwefeldioxyd in der Siedehitze zu fällen.

Von A. Gutbier[1] stammt eine weitere vorzügliche Methode, nämlich das Tellur mittels Hydrazinhydrat oder Hydrazinchlorhydrat zu fällen[1].

Eine Kombination der beiden letztgenannten Methoden stammt von Viktor Lenher und A. W. Homberger[2].

Die Resultate nach dieser Methode, welche bei vorliegender Arbeit sehr viel angewandt wurde, waren ausgezeichnet.

Der Analysengang ist folgender: Die Lösung der abgewogenen Substanz in 10 %iger Salzsäure wird in einem Erlmeyer-Kolben zum Sieden erhitzt und die klare Lösung mit 15 ccm einer frisch dargestellten Lösung von Schwefeldioxyd versetzt. Die Flüssigkeit beginnt sich allmählich blau zu färben und nach kurzer Zeit fällt das anfänglich kolloidal abgeschiedene Tellur in feinen schwarzen Flocken aus. Eine weitere Zugabe von 10 ccm 15 %iger Hydrazinchlorhydratlösung vervollständigt die Reduktion und bewirkt, daß sich der Niederschlag sehr schnell zusammenballt. Man fügt noch 25 ccm schweflige Säure zu und kocht, bis die Lösung vollständig farblos geworden ist. Die Reduktion ist

---

[1] Ber. **34**, (1901), II, 2724.
[2] Ber. **31**, (1898), 2377.
[3] J. Am. Chem. Soc. **30**, 387—391.

meistenteils innerhalb ca. 5 Minuten erledigt. Man läßt die Lösung abkühlen, filtriert durch einen gewogenen Neubauer-Platintiegel, der sich ersparnishalber durch einen Prunck-Tiegel ersetzen läßt, und wäscht so lange mit Wasser aus, bis keine Chlorreaktion mehr nachzuweisen ist. Der Tiegel wird bei 105° 45 Minuten getrocknet und gewogen.

Analytische Belege:

0,4022 g Sbst. : 0,0748 g Te.

$K_2 Te Br_6$. Ber. Te 18,61. Gef. Te 18,60.

0,4253 g Sbst. : 0,0672 g Te.

$C_{12} H_{32} N_2 Te Cl_6$. Ber. Te 15,72. Gef. Te 15,80.

Theoretischer Teil.

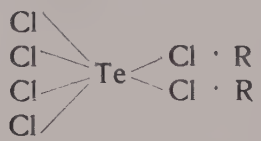
III. Halogenosalze des Tellurs.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an die im Erlanger Laboratorium dargestellten Halogenosalze von Platinmetallen[1] an. Auch sie soll zum Beweis der Richtigkeit der Anschauungen A. Werners, die er in seinem oben bereits erwähnten Buche darlegt, beitragen.

Das Tellur bildet wie das Platin Verbindungen von der allgemeinen Formel:

$$R_2 \,.\, Te \,.\, X_6.$$

Diese Verbindungen haben nach Werner folgende Konstitutionsformel:



Die Bildung der Halogenosalze erfolgt außerordentlich leicht beim Zusammenbringen der Komponenten nach der Formel:

$$Te\,X_4 + 2\,RX = R_2 \,.\, Te \,.\, X_6.$$

In der Literatur sind von Hexahalogenotellureaten, soweit sie hier in Frage kommen, folgende beschrieben:

---

[1] C.-B. **1905**, II, 22, 198, 297, 452, 1315; **1906**, I, 181, 1085, 1667; **1906**, II, 1479.

1. Die Hexachlorotellureate von Ammonium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Monomethyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, und Monoäthylammonium.

2. Die Hexabromotellureate von Ammonium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Monomethyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Monoäthylammonium.

Die näheren Angaben aus der Literatur über diese Verbindungen werden bei der Beschreibung der einzelnen Salze angeführt werden.

Herrn Professor Dr. H. Lenk sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen für die Liebenswürdigkeit, mit der er sich bereit erklärte die kristallographischen Untersuchungen auszuführen.

Praktischer Teil.

A. Chloro-Verbindungen.

Sie stellen gelbe, gut kristallisierende Verbindungen dar, die leicht beim Zusammenbringen der beiden Komponenten entstehen. Sie sind ohne Ausnahme aus verdünnter Salzsäure umkristallisierbar und werden von Wasser unter Abscheidung von telluriger Säure und Telluroxychlorid zersetzt.

Die Doppelsalze wurden zuerst von Berzelius entdeckt.

I. Ammoniumhexachlorotellureat.

$(NH_4)_2\ Te\ Cl_6$.

Literaturangaben:

Berzelius erhielt beim Verdunsten einer mit Chlorammonium versetzten wässerigen Lösung von Tellurtetrachlorid zitronengelbe Oktaeder. Muthmann und Schmidt[1] stellten das Salz ebenfalls dar und bezeichnen seine Farbe als rötlich gelb, während Köthner[2] von grünlichgelben Kristallen (Oktaeder und Tetraeder mit abgestumpften Ecken) spricht. Diese erhielt er, indem er eine Lösung von Tellurtetrachlorid in konzentrierter Salzsäure mit konzentrierter Chlorammoniumlösung versetzt.

Ich bekam die Verbindung, als ich eine verdünnte Lösung von Chlorammonium mit einer konzentrierten Lösung von Tellurtetrachlorid freiwillig verdunsten ließ.

[1] Ber. **26**, (1893), 1011, Anm.
[2] Ann. **319**, (1901), 34.

Diese Lösung von Tellurtetrachlorid, die zur Darstellung auch aller folgenden Chlorosalze angewandt wurde, stellte ich mir, wie folgt, her: Verdünnte Salzsäure wurde mit einem Überschuß von Tellurdioxyd, das in bekannter Weise aus reinster Tellursäure gewonnen war, ca. 10 Minuten gekocht und die hellgelbe Lösung filtriert. Um eine an Tellurtetrachlorid reichere Lösung zu bekommen, wurde die Flüssigkeit zur Hälfte verdampft. Daß das Doppelsalz, wie Köthner angibt, beim Zusammenbringen von konzentrierten Lösungen der beiden Komponenten augenblicklich fast quantitativ niederfällt, konnte ich nicht finden, sondern der Niederschlag war in diesem Falle stets mit Chlorammonium verunreinigt. Die erhaltenen Kristalle sind schwefelgelbe, glasglänzende Oktaeder des regulären Systems und zeigen keine Verwachsungen. Gut getrocknet sind sie an der Luft wochenlang haltbar, überziehen sich aber dann mit einer matten, weislichen Schicht.

0,1373 g Sbst. : 0,0474 g Te.

0,0424 g Sbst. : 0,0148 g Te.

$N_2 H_8 Te Cl_6$. Ber. Te 33,88. Gef. Te 33,52; 34,90.

0,0491 g Sbst. : 7,75 ccm $\frac{n}{10}$ Ag NO_3.

$N_2 H_8 Te Cl_6$. Ber. Cl 56,54. Gef. Cl 55,97.

II. Kaliumhexachlorotellureat.

$K_2 Te Cl_6$.

Literaturangaben:

Wurde in Form hellgelber Oktaeder, die in trockener Luft beständig, in feuchter jedoch zer-

fließlich waren, zuerst von Berzelius dann von Wheeler[1] und Köthner[2] erhalten und zwar aus einer Lösung von Chlorkalium in einer solchen von Tellurdioxyd oder Tellurtetrachlorid (letztere dem Chlorkalium gegenüber im Überschuß). Das Salz löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; konzentrierte Salzsäure fällt aus der Lösung Chlorkalium (Wheeler).

Ich erhielt das Salz auf gleiche Weise wie die Ammoniumverbindung, jedoch unter Anwendung eines großen Überschusses von Tellurtetrachlorid. Dieses sowohl wie auch das Chlorkalium lagen in verdünnten, salzsauren Lösungen vor. Die gelben Oktaeder, die von hellerer Farbe sind als die der Ammoniumverbindung, gehören ebenfalls dem regulären System an. Die Kristalle sind sehr leicht zerfließlich, wenn sie nicht in ganz trockener Luft aufbewahrt werden. Sie gehören dem regulären System an.

0,1215 g Sbst. : 0,0366 g Te.
0,3352 g Sbst. : 0,1025 g Te.

K_2 Te Cl_6. Ber. Te 30,46. Gef. Te 30,12; 30,51.

III. Rubidiumhexachlorotellureat.
Rb_2 Te Cl_6.

Literaturangaben:

Wurde zuerst von Wheeler durch Verdampfen einer mit Rubidiumchlorid versetzten Lösung von Tellurdioxyd in Salzsäure in Gestalt gelber luftbeständiger Oktaeder erhalten. Vgl. auch Köthner[3].

---

[1] Am. J. sci. Sill. (3), **45**, 267; Z. anorg. Chem. **3**, (1893), 428.
[2] Ann. **319**, (1901), 34.
[3] Ann. **319**, (1901), 34.

Das Salz ist leicht durch Zusammenbringen der beiden Komponenten darzustellen. Es ist bedeutend schwerer löslich als das Ammonium- und Kaliumsalz und sehr luftbeständig. Die Kristalle bestehen aus gelben, sehr regelmäßig ausgebildeten Oktaedern, die keinerlei Verwachsungen zeigen und dem regulären System angehören. Das Rubidiumsalz ist ebenfalls in verdünnter Salzsäure leicht löslich und läßt sich ohne weiteres umkristallisieren.

0,2288 g Sbst. : 0,0579 g Te.
0,0643 g Sbst. : 0,0160 g Te.

Rb_2 Te Cl_6. Ber. Te 24,95. Gef. Te 25,30; 24,88.

IV. Cäsiumhexachlorotellureat.
Cs_2 Te Cl_6.

Literaturangaben:

Wurde zuerst von Wheeler[1] in Form gelber, luftbeständiger Oktaeder erhalten und zwar durch Zusatz von Cäsiumchlorid zu einer verdünnten Lösung von Tellurdioxyd in Salzsäure.

Ich bekam das Salz auf gleiche Weise, wie das Rubidiumsalz. Es stellt wohl ausgebildete, gelbe Oktaeder des regulären Systems dar, die sehr starken Glasglanz besitzen. Es ist wesentlich schwerer löslich als die gleiche Rubidiumverbindung und fällt schon beim Zusammenbringen verhältnismäßig verdünnter Lösungen der Komponenten als fein kristallinischer, hellgelber Niederschlag aus, der sich leicht in verdünnter Salzsäure löst. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man ein äußerst luftbeständiges Produkt, das nach Monaten noch keine

[1] Am. J. sci. Sill. (3), 45, 267.

Spuren von Zersetzung zeigt. In Wasser zersetzt es sich wie alle Chlorosalze unter Bildung von weißer, unlöslicher telluriger Säure.

0,2206 g Sbst. : 0,0466 g Te.

0,1738 g Sbst. : 0,0363 g Te.

Cs_2 Te Cl_6. Ber. Te 21,04. Gef. Te 21,12; 20,89.

V. Monomethylammoniumhexachlorotellureat. $[CH_3 NH_3]_2$ Te Cl_6.

Literaturangaben:

v. Lenher[1]) ließ die Verbindung aus der salzsauren Lösung auskristallisieren und erhielt gelbe hexagonale Tafeln, die nach Art des Glimmers spaltbar waren.

Ich erhielt die Kristalle ebenfalls in plattenförmiger Ausbildung beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Monomethylammoniumchlorid mit der Lösung des Tetrachlorids. Das Salz, das in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich ist, stellt ein äußerst hygroskopisches Produkt dar, das an feuchter Luft leicht verwittert. Von Wasser wird es sofort zersetzt. Bei der kristallographischen Bestimmung konnte nur die Angehörigkeit zum regulären System festgestellt werden. Zum Analysieren wurde die exsikkatorentrockne Substanz verwendet. Die Kristalle, die Fettglanz besitzen, zeigen trotz der leichten Zerfließlichkeit beim längeren Liegen an der Luft auffallenderweise keine Bildung von telluriger Säure.

0,3014 g Sbst. : 0,0950 g Te.

---

[1] J. Am. Soc. Chem. **22**, (1900), 138.

0,2192 g Sbst. : 0,0679 g Te.

$C_2 H_{12} N_2 Te Cl_6$. Ber. Te 31,53. Gef. Te 31,52; 30,98.

VI. Dimethylammoniumhexachlorotellureat. $[(CH_3)_2 NH_2]_2 Te Cl_6$.

Literaturangaben:

Wurde auf gleiche Weise wie das Monomethylammoniumsalz von Norris und Mommers[1] in Gestalt hellgelber, wahrscheinlich orthorhombischer Nadeln erhalten, die in wenig Wasser löslich sind von viel Wasser aber unter Abscheidung von telluriger Säure zersetzt werden.

Ich fand, daß das auf gleiche Weise wie das zuletzt beschriebene dargestellte Salz gleich der Monomethylverbindung sehr leicht löslich ist. Zur Darstellung verfährt man am besten so, daß man die verdünnte Lösung der Komponenten auf dem Wasserbad etwas konzentriert und dann der freiwilligen Verdunstung überläßt. Man erhält so gut ausgebildete, 1 bis 2 cm lange Nadeln, die sich auf mehrmals gewechseltem Filtrierpapier trocknen lassen. Die intensiv gelben Kristalle besitzen lebhaften Glanz und sind von tetragonalem Habitus. Das Salz zeigt, wie die Monoverbindung, trotz der großen Hygroskopizität keine Anzeichen von Verwitterung.

0,3090 g Sbst. : 0,0909 g Te.

$C_4 H_{16} N_2 Te Cl_6$. Ber. Te 29,49. Gef. Te 29,42.

---

[1] Am. Chem. J. **23**, (1900), 491.

VII. Trimethylammoniumhexachlorotellureat. $[(CH_3)_3NH]_2$ Te Cl_6.

Es ist leicht zu erhalten, wenn man die salzsaure Lösung von Tellurtetrachlorid mit Trimethylammoniumchlorid versetzt. Nach und nach scheiden sich fein kristallinische, hellgelbe Nadeln aus, die durch Umkristallisieren leicht zu reinigen sind. Das Salz ist schwerer löslich, als die beiden letzgenannten, scheidet sich aber aus einer nicht zu konzentrierten Lösung beim freiwilligen Verdunsten erst nach 2 bis 3 Tagen aus. Ihrer Kristallform nach gehören sie zum regulären System.

0,3343 g Sbst. : 0,0920 g Te.

0,1336 g Sbst. : 0360 g Te.

C_6 H_{20} N_2 Te Cl_6. Ber. Te 27,70. Gef. Te 27,52; 26,95.

VIII. Monoäthylammoniumhexachlorotellureat. $[C_2H_5NH_3]_2$ Te Cl_6.

Literaturangaben:

Wurde von Lenher[1] in Form gelber, hexagonaler Tafeln, die deutliche Spaltbarkeit aufwiesen, erhalten.

Von mir wurde die Verbindung in gleicher Weise wie die letztgenannte dargestellt; sie kristallisiert in gelben Blättchen, welche Fettglanz zeigen und an der Luft getrocknet werden können. Das Salz ist ebenso wie die gleiche Methylverbindung hygro-

[1] J. Am. Chem. Soc. **22**, (1900), 139.

skopisch. Aus verdünnter Salzsäure läßt es sich leicht umkristallisieren, jedoch konnte ich keine regelmäßig ausgebildeten Kristalle erhalten. Die erwähnten Blättchen, die ähnliches Aussehen besitzen, wie die gleiche Methylverbindung, gehören dem regulären System an. Von Wasser werden sie sofort zersetzt.

0,1982 g Sbst. : 0,0586 g Te.

$C_4 H_{16} N_2 Te Cl_6$. Ber. Te 29,49. Gef. Te 29,57.

IX. Diäthylammoniumhexachlorotellureat. $[(C_2H_5)_2 NH_2]_2 Te Cl_6$.

Die Verbindung wurde von mir zuerst erhalten beim Zusammenbringen einer Lösung von Telluroxyd in Salzsäure mit einer solchen von Diäthylammoniumchlorid. Die schwefelgelben Kristalle scheiden sich nach mehrstündigem Stehen aus der Lösung aus. Sie lassen sich leicht an der Luft trocknen, sind nicht hygroskopisch und halten sich lange Zeit unverändert. Sie besitzen lebhaften Glanz und lassen sich leicht aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren. In Wasser sind sie, wie alle Chlorsalze, nur unter Zersetzung und Bildung von telluriger Säure löslich. Die kristallographische Untersuchung ergab die Angehörigkeit zum monoklinen System.

0,2855 g Sbst. : 0,0742 g Te.

$C_8 H_{24} N_2 Te Cl_6$. Ber. Te 26,10. Gef. Te 25,99.

X. Triäthylammoniumhexachlorotellureat. $[(C_2H_5)_3 NH]_2 Te Cl_6$.

Fügt man zu Tellurtetrachlorid in salzsaurer Lösung eine Lösung von Triäthylammonium, so ent-

steht nach kurzem Stehen, bei konzentrierteren Lösungen sofort, ein Kristallaggregat feiner, verfilzter gelber Nadeln. Von der Ausscheidung wurde abfiltriert und die Kristallmasse, nachdem sie von der Mutterlauge befreit war, zuerst in der Luft und dann im Exsikkator getrocknet. Trotz mehrmaligem Umkristallisieren unter Anwendung der verschiedensten Vorsichtsmaßregeln konnte ich keine für kristallographische Zwecke genügend ausgebildete Kristallindividuen erhalten. Im übrigen zeigt das Salz das gleiche Verhalten wie die Diäthylammoniumverbindung.

0,0974 g Sbst. : 0,0224 g Te.

0,1018 g Sbst. : 0,0237 g Te.

C_{12} H_{32} N_2 Te Cl_6. Ber. Te 23,42. Gef. Te 23,0; 23,28.

XI. Normalpropylammoniumhexachlorotellureat. $[C_3 H_7 NH_3]_2$ Te Cl_6.

Wird in Form unregelmäßiger gelber Tafeln erhalten, beim Zusammenbringen der Komponenten in verdünnter salzsaurer Lösung. Das Salz ist verhältnismäßig schwer in verdünnter Salzsäure löslich und kann aus der heißen Lösung leicht umkristallisiert werden. Es ist weder hygroskopisch, noch zeigen sich beim Liegen an der Luft Anzeichen einer Zersetzung. Da die Kristalle trotz mehrfachen Umkristallisierens nicht genügend regelmäßig ausgebildet erhalten werden konnten, war auch die kristallographische Bestimmung nicht mit voller Sicherheit ausführbar. Die Verbindung scheint

jedoch dem tetragonalen oder rhombischen System anzugehören.

0,3030 g Sbst. : 0,0815 g Te.

0,2312 g Sbst. : 0,0636 g Te.

$C_6 H_{20} N_2 Te Cl_6$. Ber. Te 27,70. Gef. Te 26,90; 27,51.

XII. Isopropylammoniumhexachlorotellureat. $[C_3 H_7 NH_3]_2 Te Cl_6$.

Mit Isopropylammonium ergab das Tetrachlorid des Tellurs ebenfalls gelbe Kristalle von tafeliger Ausbildung und mattem Glanz. Das Salz ist, nachdem es von der Mutterlauge befreit ist, leicht zu trocknen. Aus verdünnter Salzsäure läßt es sich umkristallisieren. Die Verbindung ist jedoch im Gegensatz zum normalen Salz hygroskopisch und zeigt an der Luft Verwitterungserscheinungen. Seine Farbe ist nicht so intensiv gelb wie die der übrigen Chlorosalze, sondern scheint einen Stich ins Grünliche zu besitzen. Der kristallographischen Beschaffenheit nach zeigt der Körper monoklinen Charakter.

0,2590 g Sbst. : 0,0718 g Te.

$C_6 H_{20} N_2 Te Cl_6$. Ber. Te 27,70. Gef. Te 27,73.

XIII. Dipropylammoniumhexachlorotellureat. $[(C_3 H_7)_2 NH_2]_2 Te Cl_6$.

Läßt man zu einer gesättigten Lösung von Tellurtetrachlorid Dipropylammoniumchlorid fließen, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Abscheidung statt, beim Konzentrieren der Lösung durch

Abdampfen jedoch scheiden sich gut ausgebildete, würfelförmige Kristalle aus, die etwas schwerer löslich sind, als das N-Propylsalz und sich aus verdünnter Salzsäure gut umkristallisieren lassen. Die Verbindung ist ebensowenig hygroskopisch wie das Normalpropylsalz und zeigt ebenfalls an der Luft keine Verwitterungserscheinungen. Die Kristalle sind von tetragonaler oder rhombischer Natur.

0,2064 g Sbst. : 0,0480 g Te.

C_{12} H_{32} N_2 Te Cl_6. Ber. Te 23,42. Gef. Te 23,26.

XIV. Normalbutylammoniumhexachlorotellureat. $[C_4 H_9 NH_3]_2$ Te Cl_6.

Beim Eindampfen der Lösung der Komponenten erhält man das Salz in Form langer Nadeln von hellgelber Farbe. Es ist ziemlich leicht löslich in verdünnter Salzsäure und wird von Wasser zersetzt. Die Kristalle sind äußerst hygroskopisch und zerfließen an der Luft schon nach einigen Tagen ohne sich, wie es scheint, zu zersetzen, jedoch lieferte die exsikkatorentrockene Substanz gute Analysenresultate. Dem optischen Verhalten nach zu schließen scheint die Verbindung dem tetragonalen oder rhombischen System anzugehören.

0,2240 g Sbst. : 0,0570 g Te.

C_8 H_{24} N_2 Te Cl_6. Ber. Te 26,10. Gef. Te 25,45.

XV. Isobutylammonium hexachlorotellureat. $[C_4 H_9 NH_3]_2$ Te Cl_6.

Die Isoverbindung, auf gleiche Weise dargestellt wie das Normalsalz, zeigt auffallenderweise

die gleichen Eigenschaften wie das Normalbutylsalz und scheint ebenfalls dem tetraggonalen oder rhombischen System anzugehören.

0,1951 g Sbst. : 0,0511 g Te.

$C_8 H_{24} N_2 Te Cl_6$. Ber. Te 26,10. Gef. Te 26,19.

B. Bromo-Verbindungen.

Im Gegensatz zu den Chloro-Verbindungen zeigen die Bromosalze Farben, die zwischen hellorange und dunkelrot variieren. Ihre Darstellungsweise ist im allgemeinen die gleiche, doch sind die Bromosalze bedeutend schwerer löslich als die Chloroverbindungen und zeigen noch besseres Kristallisationsvermögen. Sie sind zum Teil so schwer löslich, daß sie beim Zusammenbringen der Komponenten sofort als fein kristallinische Niederschläge ausfallen. In sehr wenig Wasser sind sie in der Regel löslich, werden aber von viel Wasser zersetzt, jedoch nicht so rasch, wie die Chlorosalze. Sie kristallisieren gleich den Chloroverbindungen ohne Kristallwasser. Aus verdünnter Bromwasserstoffsäure lassen sie sich ohne Zersetzung umkristallisieren. Auch diese Doppelsalze wurden zuerst von Berzelius entdeckt.

I. Ammoniumhexabromotellureat.

$[NH_4]_2 Te Br_6$.

Literaturangaben:

Nach Muthmann und Schmidt[1] kristallisiert das Salz aus einer mit Ammoniumbromid ver-

[1] Ber. **26**, (1893), 1011, Anm.

setzten Lösung von telluriger Säure in Bromwasserstoffsäure in Form dunkelroter Oktaeder.

Ich erhielt die Verbindung beim Zusammenbringen einer Lösung von Ammoniumbromid in Wasser, das mit Bromwasserstoffsäure angesäuert war und einer Lösung von Tellurdioxyd in Bromwasserstoffsäure. Das Salz ist ziemlich schwer löslich und läßt sich leicht aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkristallisieren. Die erhaltenen Kristalle stellen rote, sehr regelmäßig ausgebildete Oktaeder des regulären Systems dar.

Sie besitzen starken Glasglanz und zeigen keine Verwachsungen.

0,2132 g Sbst. : 0,0419 g Te.

$N_2 H_8 Te Br_6$. Ber. Te 19,83. Gef. Te 19,61.

II. Kaliumhexabromotellureat.

$K_2 Te Br_6$.

Literaturangaben:

a) wasserfrei: Berzelius fügte Chlorkalium zur wässerigen Lösung von Tellurtetrabromid und ließ kristallisieren; v. Hauer[1] wies jedoch nach, daß das so erhaltene Salz meist chlorhaltig ist. Er stellte daher die Verbindung so dar, daß er zu einer konzentrierten Lösung von Kaliumbromid die berechnete Menge Tellur setzte und allmählig soviel Brom, daß alles Tellur gelöst wurde. Die dunkelrote Flüssigkeit wurde zur Vertreibung des überschüssigen Broms erwärmt und zur Kristallisation gebracht.

Um ein Ausscheiden von telluriger Säure zu

[1] J. prakt. Chem. 73, (1858), 98.

verhindern, fügte Wheeler auch noch Bromwasserstoffsäure hinzu. Aus der in der Siedehitze gesättigten Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten wasserfrei aus.

Muthmann[1] wies zuerst darauf hin, daß die dunkelroten Oktaeder des Kaliumhexabromotellureats isomorphe Mischkristalle mit Kaliumselenbromid bilden.

b) mit 2 Mol. Kristallwasser: Nach Wheeler erhält man das wasserhaltige Salz, wenn man die, wie oben angegeben, dargestellten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt. Während von Hauer dem Salz 3 Mol. Kristallwasser zuschrieb, fand Wheeler, daß die Kristalle im Innern mechanisch Wasser einschließen und daß hiervon befreites Salz nur 2 Moleküle enthält. v. Hauer erhielt große, dunkelrote, undurchsichtige, lebhaft glänzende, oktaederähnliche Kristalle des rhombischen Systems. Er beobachtete, daß die Verbindung an trockener Luft oberflächlich verwittert und gelb wird, während sie sich nach Wheeler mit einer hellroten Schicht überzieht. v. Hauer fand ferner, daß das Salz beim Erhitzen auf 120° sein Kristallwasser verliert, ohne zu schmelzen. Das entwässerte Salz war orangerot. In wenig Wasser löst es sich, beim Verdünnen dagegen scheidet sich tellurige Säure aus. Berzelius, v. Hauer, Wills[2].

Im Gegensatz zu diesen Angaben konnte ich kein wasserhaltiges Salz erhalten. Sowohl beim Auskristallisieren aus einer in der Siedehitze gesättigten Lösung, als auch beim langsamen Verdunsten

[1] Ber. **26**, (1893), 1008.
[2] Ann. **202**, (1880), 242.

einer verdünnteren Lösung des Salzes in Bromwasserstoffsäure erhielt ich regelmäßig dunkelrote Oktaeder, welche beim Analysieren einen Tellur- bezw. Bromgehalt ergaben, der dem wasserfreien Salz entspricht. Die Kristalle wurden auf mehrmals gewechseltem Filtrierpapier getrocknet, wobei sie beim Liegen an der Luft jedoch keinerlei Verwitterungserscheinungen zeigten, wie sie v. Hauer und Wheeler beobachteten. Der von Wheeler gefundene Kristallwassergehalt scheint von teils mechanisch anhaftendem, teils eingeschlossenem Wasser herzurühren. Dies läßt sich auch aus einer Angabe über die Analysenmethode schließen, die er anwandte: „Dieselben (Kristalle von wasserhaltigem Kaliumtellurbromid), schnell zwischen glattem Fließpapier zerdrückt, wurden sofort in das Wägerohr gebracht und analysiert. Genaue Prüfung der Bruchstücke vor und nach dem Wägen ergab keine Anzeichen von Verwitterung."

Die wohlausgebildeten Oktaeder, die von lebhaftem Glanze sind, erwiesen sich als dem regulären System angehörig.

0,1750 g Sbst. : 0,0319 g Te.
0,4022 g Sbst. : 0,0748 g Te.
0,3219 g Sbst. : 0,0593 g Te.

K_2 Te Br_6. Ber. Te 18,61. Gef. Te 18,23; 18,60; 18,42.

III. Rubidiumhexabromotellureat. Rb_2 Te Br_6.

Literaturangaben:

Wurde von Wheeler[1] erhalten, als er Tellur,

[1] Z. anorg. Chem. 3, (1893), 435.

das in einer Lösung von Rubidiumbromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure verteilt war, mit Brom behandelte und die Flüssigkeit nach Lösung des Tellurs erwärmte, bis das überschüssige Brom vertrieben war. Er beschreibt die Kristalle als prächtig rote Oktaeder mit Würfelflächen.

Ich erhielt das Salz auf gleiche Weise wie die letztbeschriebene Verbindung durch Zusammengießen einer Lösung von Tellurtetrabromid und Rubidiumbromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure. Dabei fällt sofort ein glänzend roter Niederschlag aus. Derselbe wurde in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und zur Kristallisation beiseite gestellt. Man erhält prächtig ausgebildete, Ziegelrote Oktaeder, die ziemlich schwer in verdünnter Bromwasserstoffsäure löslich sind. In wenig Wasser lösen sie sich, werden aber von mehr Wasser zersetzt. Die Kristalle gehören dem regulären System an.

0,3199 g Sbst. : 0,0521 g Te.

Rb_2 Te Br_6. Ber. Te 16,39. Gef. Te 16,29.

IV. Cäsiumhexabromotellureat.

Cs_2 Te Br_6.

Literaturangaben:

Wheeler stellte das Salz analog wie die Rubidiumbromoverbindung dar und erhielt dabei rote, glänzende, luftbeständige Oktaeder mit Würfel flächen.

Ich bediente mich des gleichen Verfahrens, das ich auch zur Darstellung des Cäsiumsalzes anwandte. Da das Cäsiumsalz noch viel schwerer löslich ist,

erfolgt schon beim Zusammengießen sehr verdünnter Lösungen von Cäsiumbromid und Tellurtetrabromid augenblicklich eine rote Fällung des Salzes. Der Niederschlag ist sehr schwer löslich und muß in viel verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst werden. Daraus scheiden sich rubinrote, diamantglänzende, sehr regelmäßig ausgebildete Oktaeder ab. Die Kristalle zeigen, wie die der letztgenannten Verbindung, auch nach längerem Liegen in der Luft keinerlei Verwitterungserscheinungen. Die kristallographische Untersuchung ergab ihre Angehörigkeit zum regulären System.

0,2520 g Sbst. : 0,0366 g Te.

Cs_2 Te Br_6. Ber. Te 14,61. Gef. Te 14,52.

V. Monomethylammoniumhexabromotellureat. $[CH_3 NH_3]_2$ Te Br_6.

Literaturangaben:

Beim Vermischen einer Lösung von Methylamin in Bromwasserstoffsäure mit einer Lösung von Tellurdioxyd in Bromwasserstoffsäure fällt nach Lenher[1] sofort ein roter Niederschlag von Monomethylammoniumtellurbromid. Nähere Angaben über Kristallform usw. fehlen jedoch.

Ich erhielt das Salz beim Zusammengießen einer Lösung von Tellurtetrabromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in wenig verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und zur Kristallisation gebracht. Man erhält dunkelziegelrote Kristalle, die sich leicht

[1] J. Am. Chem. Soc. **22**, (1900), 138.

trocknen lassen und sehr luftbeständig sind. Sie gehören dem regulären System an, und weisen Flächen ∞ 0 auf.

0,2229 g Sbst. : 0,0422 g Te.

$C_2 H_{12} N_2 Te Br_6$. Ber. Te 19,00. Gef. Te 18,93.

VI. Dimethylammoniumhexabromotellureat. $[(CH_3)_2 NH_2]_2 Te Br_6$.

Literaturangaben:

Norris und Mommers[1] lösten die berechneten Mengen Tellurdioxyd und Dimethylamin in wässeriger Bromwasserstoffsäure und verdampften die Lösung zur Kristallisation.

Der von mir in gleicher Weise, wie beim Monomethylsalz beschrieben, erhaltene Niederschlag ist ziemlich schwer löslich. Beim Umkristallisieren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure erhält man orangerote, wohlausgebildete, glasglänzende Nadeln, welche in wenig Wasser löslich sind, beim Verdünnen der Lösung mit mehr Wasser aber ebenso zersetzt werden, wie die übrigen Bromosalze. Nach der kristallographischen Untersuchung scheinen sie dem tetragonalen oder rhombischen System anzugehören.

0,1858 g Sbst. : 0,0333 g Te.

$C_4 H_{16} N_2 Te Br_2$. Ber. Te 18,24. Gef. Te 17,92.

VII. Trimethylammoniumhexabromotellureat. $[(CH_3)_3 NH]_2 Te Br_6$.

Literaturangaben:

Wird von Lenher erwähnt. Das Salz kristallisiert

[1] Am. Chem. J. **23**, (1900), 493.

nach seinen Angaben in roten, orthorhombischen Kristallen.

In bekannter Weise dargestellt, erhielt ich ein noch heller als die beiden letztbeschriebenen Verbindungen, gefärbtes Produkt. Wie die Hexabromosalze mit zunehmender Anzahl von Methylgruppen immer schwerer löslich werden, geht in gleicher Weise ihre Farbe von ziegelrot in hellorange über. Die Verbindung ist sehr luftbeständig, zeigt auch bei längerem Liegen keinerlei Verwitterungserscheinungen und kristallisiert in hellorange gefärbten, verzerrten Oktaedern, die dem regulären System angehören.

0,5970 g Sbst. : 0,1038 g Te.

$C_6 H_{20} N_2 Te Br_6$. Ber. Te 17,53. Gef. Te 17,39.

VIII. Monoäthylammoniumhexabromotellureat. $[C_2H_5 NH_3]_2 Te Br_6$.

Literaturangaben:

Wurde von Lenher in Form roter, hexagonaler Tafeln erhalten.

Beim Zusammenbringen der Komponenten erhielt ich einen hellrot gefärbten Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren hellorangerote Blättchen darstellte, die einen glimmerähnlichen Glanz aufwiesen. Die kristallographische Untersuchung bestätigte ihre Angehörigkeit zum hexagonalen System.

0,2291 g Sbst. : 0,0424 g Te.

$C_4 H_{16} N_2 Te Br_6$. Ber. Te 18,24. Gef. Te 18,50.

IX. Diäthylammoniumhexabromotellureat. $[(C_2H_5)_2NH_2]_2TeBr_6$.

Kristallisiert in orangegefärbten Nadeln ähnlich der Dimethylverbindung, jedoch in etwas derberer Ausbildung, teilt auch sonst seine Eigenschaften und gehört ebenfalls dem tetragonalen oder rhombischen System an.

0,4128 Sbst.: 0,0702 g Te.

$C_8H_{24}N_2TeBr_6$. Ber. Te 16,88. Gef. Te 17,01.

X. Triäthylammoniumhexabromotellureat. $[(C_2H_5)_3NH]_2TeBr_6$.

Der beim Zusammenbringen von Triäthylammonium und Tellurtetrabromid in bromwasserstoffsauren Lösungen erhaltene Niederschlag ist sehr schwer löslich. Auch beim Lösen einer geringen Menge davon in viel verdünnter Bromwasserstoffsäure bei vorsichtigem und langsamen Verdunstenlassen konnte ich keine Kristallindividuen erhalten. Die Untersuchung der fein kristallinischen, hellorangegefärbten Masse ergab, daß die Kriställchen monokliner Natur waren.

0,3319 g Sbst. : 0,0515 g Te.

$C_{12}H_{32}N_2TeBr_6$. Ber. Te 15,72. Gef. Te 15,52.

XI. Normalpropylammoniumhexabromotellureat. $[C_3H_7NH_3]_2TeBr_6$.

Wurde in bekannter Weise erhalten in Form tafeliger, schön orangerot gefärbter Kristalle, die

lebhaften Glanz besitzen und gleich der analogen Chloroverbindung sich als tetragonal oder rhombisch erwiesen.

0,2190 g Sbst. : 0,0373 g Te.

$C_6 H_{20} N_2 Te Br_6$. Ber. Te 17,53. Gef. Te 17,03.

XII. Isopropylammoniumhexabromotellureat. $[C_3 H_7 NH_3]_2 Te Br_6$.

Kristallisiert man den Niederschlag, der beim Zusammenbringen von Isopropylammoniumbromid und Tellurtetrabromid entsteht, aus verdünnter Bromwasserstoffsäure um, so erhält man lange, schönausgebildete, orangerot gefärbte Nadeln, welche dem tetragonalen System angehören und die allgemeinen Eigenschaften dieser Bromverbindungen zeigen.

0,4151 g Sbst. : 0,0697 g Te.

$C_6 H_{20} N_2 Te Br_6$. Ber. Te 17,53. Gef. Te 16,79.

XIII. Dipropylammoniumhexabromotellureat. $[(C_3 H_7)_2 NH_2]_2 Te Br_6$.

Wird in gleicher Weise wie das letztgenannte Salz erhalten und kristallisiert in unregelmäßig ausgebildeten Täfelchen, die dem monoklinen Kristallsystem angehören. Die Eigenschaften dieser Verbindung weichen in keiner Weise von denen der anderen Bromosalze ab. Die Kristalle sind von orangeroter Farbe.

0,4253 g Sbst.: 0,0672 g Te.

$C_{12} H_{32} N_2 Te Br_6$. Ber. Te 15,72. Gef. Te 15,80.

XIV. Normalbutylammoniumhexabromotellureat. $[C_4 H_9 NH_3]_2 Te Br_6$.

Wird in Form orangeroter Nadeln beim Verdunsten einer Lösung der Komponenten an der Luft erhalten. Es ist ziemlich leicht löslich und läßt sich aus verdünnter Bromwasserstoffsäure leicht umkristallisieren. Die erhaltenen Kristalle sind tetragonal.

0,2977 g Sbst. : 0,0495 g Te.

$C_8 H_{24} N_2 Te Br_6$. Ber. Te 16,88. Gef. Te 16,63.

XV. Isobutylammoniumhexabromotellureat. $[C_4 H_9 NH_3]_2 Te Br_6$.

Unterscheidet sich von dem normalen Salze nur dadurch, daß es in orangeroten, fettglänzenden Tafeln kristallisiert, welche nach Art des Glimmers spaltbar sind und wie das normale Salz dem tetragonalen oder rhombischen System angehören.

0,5091 g Sbst. : 0,0831 g Te.

$C_8 H_{24} N_2 Te Br_6$. Ber. Te 16,88. Gef. Te 16,32.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Gutbier den ergebensten Dank auszusprechen für das mir stets bezeigte Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei Ausführung meiner Untersuchungen zu teil werden ließ.

Lebenslauf.

Ich, Hans Micheler, geboren zu Wiesau in der Oberpfalz am 6. Juli 1884, bin der Sohn des verst. Ingenieurs Joseph Micheler und seiner Gattin Katharina, geb. Giehrl; ich bin bayerischer Staatsangehörigkeit und protestantischen Bekenntnisses.

Im Juli 1905 absolvierte ich das kgl. Realgymnasium zu München, woselbst ich an der Universität 4 Semester Chemie studierte. 6 weitere Semester verbrachte ich in Erlangen zwecks Studium der Chemie.